

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

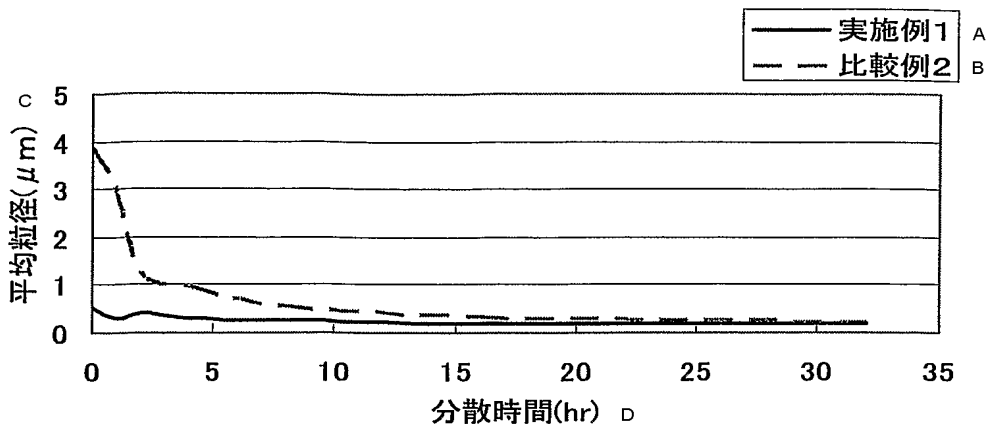
(10) 国際公開番号  
WO 2005/092797 A1

- (51) 国際特許分類: C01G 23/07
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004724
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 10 日 (10.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-092026 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 堺 英樹 (SAKAI,
- (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外 (AKATSUKA, Kenji et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町 1-16 本郷ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

[続葉有]

(54) Title: ANATASE-TYPE TITANIUM OXIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アナターゼ型酸化チタン粉末およびその製造方法



A... EXAMPLE 1  
B... COMPARATIVE EXAMPLE 2  
C... AVERAGE PARTICLE DIAMETER (μm)  
D... DISPERSION TIME (hr)

(57) Abstract: Disclosed is an anatase-type titanium oxide powder having a phase transformation rate to rutile of not more than 10% and a BET specific surface area of 20-80 m<sup>2</sup>/g. Such a titanium oxide powder has a larger specific surface area and lower phase transformation rate to rutile than conventional titanium oxide powders, so that it is excellent in dispersibility and thus suitable for various applications.

(57) 要約: ルチル化率が 10% 以下であって、BET 比表面積が 20~80 m<sup>2</sup>/g であるアナターゼ型酸化チタン粉末であり、該酸化チタン粉末は一般的な従来の酸化チタン粉末よりも比表面積が大きく、かつルチル化率がより低く、分散性に優れるため、種々の用途に好適である。



WO 2005/092797 A1



BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明細書

## アナターゼ型酸化チタン粉末およびその製造方法

## 技術分野

- 5      本発明は比表面積が小さくかつルチル化率の低いアナターゼ型酸化チタンに関し、具体的には、光触媒、光学材料等に使用しうる酸化チタンに関する。

## 背景技術

- 10      酸化チタン粉末は白色顔料として古くから使用されており、近年は化粧品などの紫外線遮蔽版、光触媒、コンデンサ、サーミスタの構成材料、あるいはまたチタン酸バリウムの原料等電子材料に用いられる焼結材料に広く利用されている。また、酸化チタンは可視光付近の波長領域において大きな屈折率を示すため、可視光領域では殆ど光吸収は起こらない。
- 15      このことから最近化粧品、医薬あるいは塗料等の紫外線遮蔽が要求されるような材料や、液晶ディスプレイ表示部やプラスチックレンズなどの反射防止膜として利用されている。反射防止膜は通常フッ素樹脂、シリコーン系樹脂などの低屈折率の樹脂などで形成される層と、高屈折率層を交互に重ねたものであり、酸化チタンはこの反射防止膜の高屈折率
- 20      層材料として使用されている。さらに、最近需要が増加してきているプラズマディスプレイにおいては、その輝度を向上させるため、基盤用隔壁に用いられるガラス板に酸化チタンを被覆して反射率の改善を図ったり、ガラス板にルチル型酸化チタン粉末を配合して屈折率の改善を図ったりしている。
- 25      ルチル型酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンに比べ、紫外線遮蔽効果や高屈折率などの光学特性や高誘電特性などの電気特性において優

れた性能を発揮することができる。

また、酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって酸化チタンが励起され、伝導帯に電子が、価電帯に正孔が生じるが、この電子による還元力また正孔による酸化力を利用した光触媒の用途開発が盛んに行われている。この酸化チタン光触媒の用途は多岐にわたっており、水の分解による水素の発生、排ガス処理、空気清浄、防臭、殺菌、抗菌、水処理、証明機器等の汚れ防止等、数多くの用途開発が行われている。

アナターゼ型酸化チタンは、その触媒活性の高さから光触媒材料として用いられている。

アナターゼ型酸化チタンを得る方法としては、特開平 8-333117 号公報に  $\text{TiO}_2$  に換算して 5.0～100 g/l の硫酸チタニルとチタンに対するモル比 1.0～3.0 の過剰硫酸とを含む硫酸チタニル水溶液に、この水溶液中の全硫酸根に対し等モル以上の尿素を加えて、85℃以上沸点以下に加熱し、析出したメタチタン酸粒子を回収して 650～850℃で焼成することを特徴とする、粒度が均一で比表面積の大きいアナターゼ型酸化チタン粒子の製造方法が開示されている。

また、特開 2001-287997 号公報には、四塩化チタンの気相反応において、標準状態と仮定したときのガスの体積を、四塩化チタンガス 1 l に対し、酸素 1～30 l の割合で接触させ、700～850℃で酸化反応を行い酸化チタン粒子を生成させ、得られた酸化チタン粒子を 300～850℃で加熱処理する製造方法が開示されている。

(特許文献 1) 特開平 8-333117 号公報

(特許文献 2) 特開 2001-287997 号公報

特許文献 1 に記載の方法により得られた酸化チタン粒子は、比表面積が大きく、光触媒として使用した際の分散性が悪く、またその取扱いが

非常に困難であった。また、特許文献 2 に記載の酸化チタン粉末はルチル化率が 20 % と高いものである。

これら酸化チタンはルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンの混合物であり、比表面積が小さく分散性に優れるものであっても、ルチル化率が比較的高いものであった。ルチル化率のより低い酸化チタンの場合、比表面積が大きく、分散性に劣るものであった。このため、より高い光触媒活性が得られ、かつ分散性に優れた酸化チタン粉末が要求されていた。

従って、本発明の目的は、特許文献 2 に記載の酸化チタン粉末よりも比表面積が大きく、かつ特許文献 2 に記載の酸化チタン粉末よりもルチル化率がより低い酸化チタン粉末およびその製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特許文献 2 に記載の酸化チタン粉末よりもより比表面積が大きく、かつルチル化率の低いアナターゼ型酸化チタン粉末を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の酸化チタン粉末は、ルチル化率が 10 % 以下であって、BET 比表面積が  $20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$  である。

また、四塩化チタンを気相状態で酸化あるいは加水分解する気相法において、ルチル化率が 10 % 以下であって、BET 比表面積が  $20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$  であるアナターゼ型酸化チタン粉末の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気を気相状態で反応させ酸化チタン粉末を製造する方法において、

四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気の各原料ガスを予め450～650℃に加熱し、各原料ガスの供給量を、四塩化チタン11に対し、酸素ガスを60～901、水素ガスを60～901、水蒸気を240～6001とすることを特徴とするアナターゼ型小比表面積酸化チタン粉末の製造方法である。

本発明の酸化チタン粉末は、ルチル化率が低いにも関わらずBET比表面積が小さく、光触媒用途として有用である。また、本発明の酸化チタン粉末の製造方法は、ルチル化率が低いにも関わらずBET比表面積が小さいアナターゼ型酸化チタン粉末を製造することができる。

10

#### 図面の簡単な説明

第1図は動的散乱法による分散性評価結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

15 本発明の酸化チタン粉末のルチル化率は10%以下、好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下である。ルチル化率がこのように低い範囲であれば、高い光触媒活性が得られるものである。

ここで、ルチル化率の測定方法は、ASTM D3720-84の方法に従いX線回折測定を行い、ルチル型結晶酸化チタンの最強回折線(面指数110)のピーク面積 $I_r$ と、アナターゼ型酸化チタンの最強回折線(面指数101)のピーク面積 $I_a$ を求め、次式により算出して求められる。

ルチル化率(重量%) =  $100 - 100 / (1 + 1.2 \times I_r / I_a)$   
式中、 $I_r$ および $I_a$ はX線回折スペクトルの該当回折線におけるベースラインから突出した部分の面積をいい、その算出方法は公知の方法で  
25 行えばよく、例えばコンピュータ計算、近似三角形化等の手法により求

められる。

また、本発明の酸化チタン粉末のBET比表面積は、 $20 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。また、平均粒径は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $15 \sim 80 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 75 \text{ nm}$ である。

本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末は、四塩化チタンを気相酸化反応させる気相法により得られるものであるため、液相法で得られる酸化チタンのように不純物元素の混入や残存がない。具体的には、Fe、Al、SiおよびNaの含有量が $100 \text{ ppm}$ 未満であり、Clの含有量が $700 \text{ ppm}$ 以下であり、硫黄原子の含有量が $10 \text{ ppm}$ 未満、好ましくは $7 \text{ ppm}$ 未満、特に好ましくは $5 \text{ ppm}$ 未満である。

本発明のアナターゼ型酸化チタンの製造方法としては、例えば四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相反応法、水素ガス等の燃焼して水を生成する可燃性ガスと酸素を燃焼バーナーに供給し火炎を形成し、この中に四塩化チタンを導入する火炎加水分解法等の方法が挙げられる。

以下、本発明の酸化チタン粉末の製造方法について詳しく説明する。

本発明の酸化チタンの製造方法は、四塩化チタンを気相中で加水分解あるいは酸化させる方法であって、具体的には四塩化チタン蒸気と、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気とを気相状態で接触させる。このとき、四塩化チタンガスの反応部への供給量 $1 \text{ l}$ に対し、酸素ガスおよび水素ガスの供給量は $60 \sim 90 \text{ l}$ 、好ましくは $70 \sim 90 \text{ l}$ 、より好ましくは $80 \sim 90 \text{ l}$ である。水蒸気の供給量は、四塩化チタンガスの反応部への供給量 $1 \text{ l}$ に対し、 $240 \sim 600 \text{ l}$ である。水蒸気の供給量が多すぎると、四塩化チタンの加水分解が促進され、酸化チタン粒子が微細化し比表面積が増加する。また、水蒸気供給量が少なすぎると、反応が

充分に行われず、未反応四塩化チタンが混入する。比表面積  $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  の酸化チタンを製造する場合、水蒸気の供給量は  $240 \sim 4001$  にすることが好ましい。上記各原料ガスの供給量は、反応スケールあるいは各ガスを供給するノズル径等により異なるので適宜設定するが、

5 反応部での各ガス、特に四塩化チタンガスの供給速度は、反応部の燃焼炎において乱流域になるように設定することが望ましい。また、供給する上記各成分ガスをアルゴンや窒素等の不活性ガスで希釈し反応部に供給し反応させることもできる。

また、上記の四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気を

10 反応部に供給する際、予め予熱して供給して反応させる。具体的には  $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  である。このとき、予熱温度が高すぎるとルチル化率が増加し、また予熱温度が  $450^\circ\text{C}$  未満では反応が充分に行われない。

上記のように各成分を反応させ酸化チタンを生成させた後、生成粒子

15 の凝集を防ぐために、少なくとも酸化チタン粒子が焼成する温度以下、具体的には  $200^\circ\text{C}$  程度まで冷却を行う。

上記のようにして得られた酸化チタン粉末は、その後粉末に含まれる塩化水素等の塩素分を加熱処理等により除去し、必要に応じて分級あるいは篩別を行い、本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得る。

20 以下、本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得る製造する具体的なプロセスの一例を示す。まず、液状の四塩化チタンを予め  $450 \sim 650^\circ\text{C}$  に加熱し、気化させ、必要に応じて窒素ガス希釈して反応炉に導入する。四塩化チタンの導入と同時に、予め  $450 \sim 650^\circ\text{C}$  に加熱した酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気を必要に応じて窒素ガスで希釈して反

25 応炉に導入し、酸化反応を行う。酸化反応の反応温度は、酸化チタンが生成する温度以上であり、かつ酸化チタンの結晶構造がルチル型に転移



する温度以下の温度領域で反応を行う必要があり、通常 500～700℃、好ましくは 550～650℃ある。本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得るためには、このように比較的低温で酸化反応を行うことが望ましい。

- 5 生成したアナターゼ型酸化チタン粒子を冷却部に導入し、空気などの冷却ガスを酸化チタン粉末に接触させ、酸化チタン粉末を 200℃程度に冷却する。その後、生成した酸化チタン粉末を捕集し、酸化チタン粉末中に残存する塩素分を、真空加熱、空気あるいは窒素ガス雰囲気中での加熱あるいはスチーム処理等の加熱処理あるいはアルコールとの接触
- 10 処理により除去し、本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末を得ることができる。酸化チタン中に残存する塩素分を空气中で加熱処理して除去する場合、加熱処理温度は 300～400℃、処理時間 10～20 時間である。

- 本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末は、光触媒、光学材料などの用途に利用可能であり、特に光触媒用途として有用である。
- 15

次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって本発明を制限するものではない。

#### (実施例 1)

- 四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相反応法により
- 20 アナターゼ型酸化チタン粉末を製造した。まず、内径 12 mm、外径 20 mm の多重管バーナーを上部に具備した気相反応管において、多重管バーナーに約 500℃に予熱した四塩化チタンを供給し、一方の供給ノズルより 500℃に予熱した水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気を供給し、気相反応管内で約 600℃にて酸化反応させ、酸化チタン粉末を生成させた。このとき四塩化チタンは標準状態として 500 ml / 分、酸素ガスは 40 l / 分、水素ガスは 40 l / 分、水蒸気は 130 l / 分でそれ
- 25

ぞれ供給した。その後、気相反応管の下部に位置する冷却部に室温の空気を4001／分で供給し、生成酸化チタン粉末を冷却した。その後、得られた酸化チタン粉末を大気中で380℃で18時間加熱処理した。このようにして得られた酸化チタン粉末について、平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布を測定し、その結果を第1表に示した。尚、酸化チタンの平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および粒度分布は以下の方法で測定した。

(平均粒径)

電子顕微鏡 (SEM) により酸化チタン粉末を観察し、インターセプト法により測定した。(解析数200個)

(ルチル化率)

ASTM D 3720-84に準拠してX線回折パターンにおける、ルチル型結晶酸化チタンの最強干渉線(面指数110)のピーク面積 $I_r$ と、アナターゼ型結晶酸化チタンの最強干渉線(面指数101)のピーク面積 $I_a$ を求め、前述の算出式より求めた。なお、X線回折測定条件は以下の通りである。

(X線回折条件)

回折装置 RAD-1C (株式会社リガク製)

X線管球 Cu

管電圧、管電流 40 kV, 30 mA

スリット DS-SS : 1度、RS 0.15 mm

モノクロメータ グラファイト

測定間隔 0.002度

計数方法 定時計数法

(比表面積)

BET法により測定した。

(不純物含有量)

酸化チタン中の硫黄成分については燃焼赤外線吸収法により測定した。  
酸化チタン中のF e、A l、S i、およびN a成分についてはプラズマ  
発光分光分析法により測定した。酸化チタン中のC l成分については硝  
5 酸銀滴定法により測定した。

(粒度分布)

レーザー光散乱回折法粒度測定機(L A-700:堀場製作所)を用  
い、適量の酸化チタン粉末を純水に懸濁させてから超音波をかけて3分  
間分散させ、粒度を測定し、体積統計値の粒度分布を求めた。なお、粒  
10 度分布はD90(積算粒度90%の粒径( $\mu\text{m}$ ))、D50(積算粒度  
50%の粒径( $\mu\text{m}$ ))、D10(積算粒度10%の粒径( $\mu\text{m}$ ))を  
求め、粒度分布(SPAN)を下記の式で算出した。

$$\text{SPAN} = (\text{D}90 - \text{D}10) / 50$$

(実施例2)

15 水蒸気供給量を2001/分とした以外は、実施例と同様に酸化チタ  
ン粉末を製造した。得られた酸化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、  
比表面積、不純物含有量および粒度分布を第1表に示す。

(実施例3)

20 水蒸気供給量を3001/分とした以外は、実施例と同様に酸化チタ  
ン粉末を製造した。得られた酸化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、  
比表面積、不純物含有量および粒度分布を第1表に示す。

(比較例1)

酸素ガスおよび水素ガス供給量をそれぞれ951/分とし、水蒸気供  
給量を3501/分とした以外は実施例1と同様に酸化チタン粉末を製  
25 造した。得られた酸化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、比表面積、  
不純物含有量および粒度分布を第1表に示す。

## (比較例 2)

四塩化チタン、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気の予熱温度を 800℃  
とした以外は実施例 1 と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸  
化チタン粉末の平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物含有量および  
5 粒度分布を第 1 表に示す。

## (比較例 3)

四塩化チタン、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気の予熱温度を 400℃  
とし、水素ガスおよび酸素ガス供給量を 20 l / 分、水蒸気供給量を 1  
10 l / 分とし、実施例 1 と同様に酸化チタン粉末を製造することを試  
みたが、反応が進行せず酸化チタン粉末を製造することができなかった。

第 1 表

	実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	比較例 1	比較例 2
平均粒径 (nm)	70	50	40	12	50
ルチル化率 (%)	4.6	2.2	4.2	8.6	92.2
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	26.0	33.3	42.4	86.2	30.5
不純物含有量 (ppm)					
S	<10	<10	<10	<10	<10
Fe	10	10	10	10	10
Al	<10	<10	<10	<10	<10
Si	<10	<10	<10	<10	<10
Na	<10	<10	<10	<10	<10
Cl	500	570	690	820	540
粒度分布					
D90	1.80	1.18	2.08	2.65	1.85
D50	0.60	0.44	0.41	0.40	0.54
D10	0.18	0.15	0.14	0.10	0.20
SPAN	2.7	4.9	4.7	6.4	3.1

第 1 表から明らかなように、実施例は四塩化ガス、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を 450～650℃に予熱し、かつ四塩化チタンガス供給  
5 量 1 l / 分に対し、酸素ガスおよび水素ガス供給量を 60～90 l / 分、水蒸気供給量を 240～600 l / 分で供給しているため、得られた酸化チタン粉末は、ルチル化率は 10%以下と低くかつ比表面積も比較例 1 より低いものであった。また、平均粒径も大きく、狭い粒度分布を有しており、溶媒中での分散性に優れるものである。比較例 1 は水蒸気供  
10 給量が多いため比表面積が大きくなり、酸素ガスおよび水素ガスの供給

量も多すぎるため粒度分布が低く、分散性の悪いものであった。また、比較例 2 は四塩化チタン、酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気の予熱温度が高すぎるためルチル化率が高くなった。さらに、比較例 3 は、予熱温度が低く、酸素ガス、水素ガス、および水蒸気ガスの供給量も少ないため、四塩化チタンの酸化反応が十分に促進されず、アナターゼ型酸化チタン粉末を得ることができなかった。

(動的散乱法による分散性の評価)

実施例 1 および比較例 2 の酸化チタン粉末の分散性を、動的散乱法で評価した。動的散乱法による分散性の評価は、「N 5」(ベックマンコールタ社製)を使用し、分散時間に対する水中における酸化チタン粉末のコロイド粒子径を測定することで評価した。なお、酸化チタン粉末は 10 重量%濃度とした。その結果を第 1 図に示す。第 1 図から、本発明の酸化チタン粉末は分散性がよく、少ない分散時間で効率良く分散できることがわかる。

15 (チタン酸バリウム粉末としての評価)

実施例 2、3 および比較例 2 の酸化チタン粉末を使用してチタン酸バリウム粉末を製造し、チタン酸バリウム粉末の比表面積及び平均粒径を測定した。まず、実施例 2、3 および比較例 2 の酸化チタン 10 g と、比表面積  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  の炭酸バリウム粉末 10 g を、1.5 mm 直径のジルコニアボールを使用して 24 時間混合粉砕した。ボールミル粉砕後の混合粒子の比表面積を第 2 表に示す。さらに、これら粉砕物を  $900^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成し、チタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末の平均粒径を第 2 表に示した。

第 2 表

	実施例 2 の酸化チタン粉末	実施例 3 の酸化チタン粉末	比較例 2 の酸化チタン粉末
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	22.0	21.1	18.0
平均粒径 (nm)	100	101	200

第 2 表から、分散性に優れる本発明の酸化チタン粉末を使用した場合、ボールミルによる混合粉碎後に比表面積の大きな混合粉が得られることがわかる。また、この混合粉を焼成して得たチタン酸バリウム粉末は、

5 平均粒径が小さく、特に積層セラミックコンデンサの小型化に最適であることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

10 本発明のアナターゼ型酸化チタン粉末は、光触媒として有用であり、また、分散性に優れるため、特にこれを原料として得られるチタン酸バリウム粉末は、平均粒径が小さく、特に積層セラミックコンデンサの小型化に適用できる。

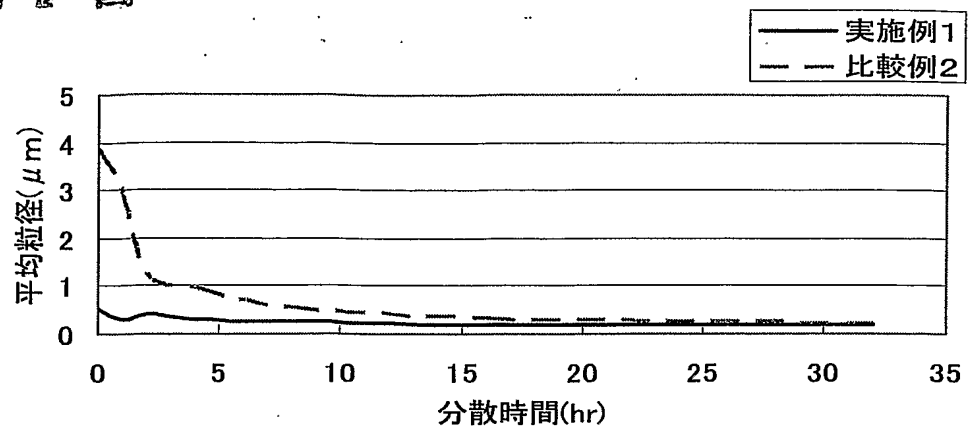
## 請求の範囲

1. ルチル化率が10%以下であって、BET比表面積が20～80 m<sup>2</sup>/gであるアナターゼ型酸化チタン粉末。
- 5 2. 前記酸化チタン粉末が四塩化チタンの気相反応で得られる請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。
3. 前記酸化チタン粉末が、四塩化チタン、酸素、水素及び水蒸気を気相状態で反応して得られる請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。
- 10 4. 前記酸化チタン粉末が、四塩化チタン、酸素、水素及び水蒸気を予め450～650℃に加熱した後、気相反応状態で反応して得られる請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。
5. 前記四塩化チタンの気相反応において、四塩化チタン11に対し、酸素ガス供給量が60～901、水素ガス供給量が60～901、水蒸
- 15 気供給量が240～6001である請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。
6. 硫黄原子の含有率が10ppm未満であることを特徴とする請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタン粉末。
7. 平均粒径が10～100nmであることを特徴とする請求項1に記載
- 20 載のアナターゼ型酸化チタン粉末。
8. 四塩化チタン、酸素、水素及び水蒸気を予め450～650℃に加熱した後、気相反応状態で反応させることを特徴とするアナターゼ型酸化チタン粉末の製造方法。
9. 前記四塩化チタンの気相反応において、四塩化チタン11に対し、
- 25 酸素ガスを60～901、水素ガスを60～901、水蒸気を240～6001供給することを特徴とする請求項8に記載のアナターゼ型酸化



チタン粉末の製造方法。

第 1 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004724

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C01G23/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C01G23/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-327432 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims; Par. Nos. [0007], [0024], [0042]; examples; table 1 & WO 03/074426 A1 & EP 1483205 A1	1-7 8, 9
X A	JP 2001-151510 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims; Par. Nos. [0016] to [0017], [0025] to [0027], [0034] to [0035]; examples; table 1 (Family: none)	8 1-7, 9
A	JP 3-252315 A (Osaka Titanium Co., Ltd.), 11 November, 1991 (11.11.91), Claims; examples; tables 1 to 2 (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May, 2005 (23.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 C01G23/07			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 C01G23/07			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	JP 2003-327432 A (昭和電工株式会社) 2003.11.19, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0024】, 【0042】, 実施例, 表 1 & WO 03/074426 A1 & EP 1483205 A1	1-7 8, 9	
X A	JP 2001-151510 A (東邦チタニウム株式会社) 2001.06.05, 特許請求の範囲, 【0016】 - 【0017】, 【0025】 - 【0027】, 【0034】 - 【0035】, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	8 1-7, 9	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23.05.2005		国際調査報告の発送日 07.6.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9343

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-252315 A (大阪チタニウム製造株式会社) 1991.11.11, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1-2 (ファミリーなし)	1-9